



TITLE:

メタノール廃水のメタン発酵処理 技術に関する研究開発(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

蒲池, 一将

CITATION:

蒲池, 一将. メタノール廃水のメタン発酵処理技術に関する研究開発. 京都大学, 2019, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2019-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21750>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により全文は2021-06-04に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	蒲池 一将
論文題目	メタノール廃水のメタン発酵処理技術に関する研究開発		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>これまで、メタノールを主成分とする産業廃水を対象にエネルギー回収型嫌気性処理法であるメタン発酵処理を適用した場合、処理の安定性に課題があった。本論文では、メタン発酵による安定処理を可能とする処理プロセスの開発を試みたものであり、全 7 章で構成されている。</p> <p>第 1 章は序論であり、メタノールのメタン発酵に関する本研究の背景、位置付け、目的について述べ、本論文の構成を示した。</p> <p>第 2 章では、メタノールのメタン発酵に関する情報について文献調査を行い、メタン発酵に関する基礎情報およびメタノールのメタン発酵における課題の整理を行い、続く第 3 章から第 6 章における研究の方向性を示した。</p> <p>第 3 章では、メタノールを対象としたメタン発酵処理の実設備における実証試験を通して、グラニュール汚泥の微細化と菌叢解析を行っている。膨張汚泥床 (EGSB) 単独運転とした Run 1 において、反応槽内のグラニュール汚泥量は、運転開始 30 日目以降に急激に減少すること、種グラニュール汚泥では 0.5mm 以上が 86%を占めていた粒径は、72 日目以降は 0.5mm 未満が約 50%程度を占めるようになること、汚泥中の菌叢は <i>Methanosarcina</i> 様のメタン生成古細菌が優占化し、メタン生成古細菌に占める <i>Methanosarcina</i> および <i>Methanomethylovorans</i> の割合が 80%を超えるとグラニュールの微細化が進行すること等、グラニュール汚泥の微細化と菌叢の変化を明らかにした。次に、反応槽の後段に沈殿池を備えた Run 2 では、グラニュール汚泥が微細化した状態でも反応槽に汚泥を保持でき、COD_{Cr} 容積負荷は平均 19 kg/(m³・d)、反応槽流出水の pH は 6.8、MLSS は 5,690mg/L、メタノールは 10 mg/L 未満、有機酸は 100 mg/L 未満、溶存硫化物は 117mg/L、溶解性 COD_{Cr} 除去率は 92%、沈殿池処理水の COD_{Cr} は 667 mg/L、SS は 56 mg/L、COD_{Cr} 除去率は 90%、沈殿池での SS 回収率は 99%の安定処理結果を得た。さらに、Run 2 における汚泥の収率を求めた結果、収率係数は 0.0586 kg-MLVSS/kg-COD_{Cr}、自己分解係数は 0.0204 (1/d) が得られた。</p> <p>第 4 章では、メタン発酵槽と沈殿池を組み合わせた処理プロセスにおいて、沈殿池における固液分離性能向上を検討した結果を述べている。はじめに、ビーカー試験およびカラム沈降試験により、メタン発酵の無機栄養塩として添加した CaCl₂、MgCl₂ に含まれる二価金属による汚泥の凝集性および凝集汚泥の固液分離性能向上効果の確認を行った。カラム沈降試験では、CaCl₂、MgCl₂ 添加による沈降速度と SS 分布曲線を得た CaCl₂ 5.6mg/L、MgCl₂ 11.8mg/L の添加により、未添加と比較して沈降速度 3.1m/hr 付近の SS 分布は 17%から 51%へ、0.7m/hr 付近では 36%から 59%へ変化した。次に実設備における連続試験では、調整槽のみに原水あたり CaCl₂ 5.6mg/L、MgCl₂ 11.8mg/L を添加した Run 1、および CaCl₂ 11.2mg/L、MgCl₂ 23.6mg/L を添加した Run 2 では反応槽内 MLVSS は減少し、除去 COD_{Cr} あたりの沈殿池流出 SS はそれぞれ、0.069、0.058 g-SS/g-COD_{Cr}であることを示した。調整槽だけでなく、沈殿池流入部にもそれぞれ原水あたり CaCl₂ 5.6mg/L、MgCl₂ 11.8mg/L を添加した Run3-1 では、反応槽内 MLVSS は増加し、除去 COD_{Cr} あたりの沈殿池流出 SS は 0.037 g-SS/g-COD_{Cr} に減少することを確認</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	蒲池 一将
<p>した。無機栄養塩として添加していた CaCl_2, MgCl_2 を調整槽だけでなく、沈殿池流入部に分割して添加することで、追加の薬品コストを抑制しつつ沈殿池における固液分離性能が改善できることが明らかになった。</p> <p>第 5 章では、メタノール含有する蒸留排水のメタン発酵処理における、Na^+ 濃度および pH の影響を組み込んだ嫌気性消化モデルを開発し、その評価を行った。はじめに回分試験により、ガス発生速度に対する Na^+ と pH の影響を確認した結果、Na^+ 濃度と最大ガス発生速度の間は Na^+ の半飽和定数 $K_{i_{\text{Na}}}$ を使った Monod 型の反応で表現でき、$\log_{10} K_{i_{\text{Na}}}$ と pH_f に相関係数 0.95 の高い相関があることを見出した。この結果をもとに、ガス発生速度に対する Na^+ と pH の影響は、Na^+, pH を包含したスイッチング関数 $I_{\text{Na}, \text{pH}}$ で表現できることを明らかにした。続いて、S-COD_{Cr} と S-COD_{Cr} 除去速度の関係が Monod 型の反応とし、S-COD_{Cr} 除去速度をメタノールの基質取込速度と考えた近似計算により k_m と K_S を求めた結果、k_m は $5.88 \text{ g-COD}_{\text{Cr}}/(\text{g-SS} \cdot \text{d})$, K_S は $2,420 \text{ mg/L}$ の結果を得た。さらに、これらの結果を ADM1 (Anaerobic Digestion Model No.1) に追加したモデルを開発し、ラボスケール連続試験の結果とその開発モデルを用いたシミュレーション結果を比較した。その結果、NaOH 添加を停止した期間における S-COD_{Cr} 除去率の低下および、NaOH 添加を再開したあと Na^+ の増加とともに S-COD_{Cr} 除去率が増加することが再現でき、開発モデルが妥当であることを示した。</p> <p>第 6 章では、主に実設備における実証試験を通して得られたデータをもとに更なる改善プロセスの検討をシミュレーションにより行っている。グラニュー汚泥が維持形成されず微細汚泥が維持されるため、反応槽は上向流ではなく pH 制御が容易な完全混合槽の適用について検討した。第 5 章にて開発した嫌気性消化モデルを用いて、メタン発酵槽を完全混合槽と上向流反応槽の組み合わせとすることで、同じ反応槽容積の条件で、循環ポンプが不要、pH 管理が容易となるうえ、処理性能が 2.9 ポイント向上することを示した。</p> <p>第 7 章は総括であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、メタノールを主成分とする産業廃水を対象としたメタン発酵処理に関して、安定処理を可能とする処理プロセスについて開発を行い、その成果をまとめたものである。得られた主な結果は次の通りである。

1. メタノールを対象とした膨張汚泥床 (EGSB) 単独運転とした実設備における実証試験を行い、反応槽内のグラニュール汚泥量は、運転開始 30 日目以降後に急激に減少し、このときグラニュール汚泥の粒径は 0.5mm 未満になること、メタン生成古細菌に占める *Methanosarcina* および *Methanomethylovorans* の割合が 80% を超えることを明らかにした。さらに、反応槽の後段に沈殿池を備えることで、グラニュール汚泥が微細化した状態でも、反応槽に汚泥を保持でき、 COD_{Cr} 容積負荷は平均 $19 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、沈殿池処理水の SS は 56 mg/L 、SS 回収率は 99%、 COD_{Cr} 除去率は 90% の安定処理が可能となることを明らかにした。
2. メタン発酵の無機栄養塩として添加している CaCl_2 、 MgCl_2 に含まれる二価金属について、ビーカー試験、カラム沈降試験により、固液分離性能向上効果が得られることを示した。実設備において検討を行い、調整槽だけでなく、沈殿池流入部にもそれぞれ原水あたり CaCl_2 5.6 mg/L 、 MgCl_2 11.8 mg/L を添加することで、追加の薬品コストを抑制しつつ沈殿池における固液分離性能が改善し、反応槽の汚泥量を安定して保持できることを実証した。
3. ADM1 (Anaerobic Digestion Model No. 1) にメタノールを資化するメタン発酵の反応を追加し、 Na^+ 濃度と pH 影響を組み込んだモデルを開発し、メタノールの処理性能へ与える影響を明らかにした。さらに連続試験の結果と開発モデルも用いたシミュレーション結果を比較することで、開発モデルの妥当性が確認された。
4. 主に実設備における実証試験を通して得られたデータをもとに改善プロセスの検討をシミュレーションにより行い、メタン発酵槽を完全混合槽と上向流反応槽の組み合わせとすることで、pH 制御が容易となり、処理性能が向上することを提示した。

本論文で得られた成果は、メタノール廃水を対象としたメタン発酵処理においてグラニュール汚泥が維持形成されなくても、沈殿池における固液分離性を改善し、処理の効率化を実現したものであり、他の廃水への適用性及び波及も期待され、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 31 年 2 月 18 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。